

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : A61K 7/50, 7/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/16679 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. August 1994 (04.08.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00133 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Januar 1994 (20.01.94)		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: P 43 02 315.0 28. Januar 1993 (28.01.93) DE (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> <i>Cle</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Reinhard [DE/DE]; Gottfried Hausmann Weg 13, D-41812 Erkelenz (DE). SEIDEL, Kurt [DE/DE]; Nosthoffenstrasse 59, D-40589 Düsseldorf (DE). HOLLOWBERG, Detlef [DE/DE]; Fliederweg 31, D-40699 Erkrath (DE). EHLERT, Manuela [DE/DE]; Humboldt Strasse 33, D-51379 Leverkusen (DE).			
(54) Title: MIXTURES OF SURFACTANTS CONTAINING A TEMPORARILY CATIONIC COPOLYMER			
(54) Bezeichnung: OBERFLÄCHENAKTIVE MISCHUNGEN, DIE EINEN TEMPORÄR KATIONISCH COPOLYMER ENTHALTEN			
(57) Abstract			
Mixtures of surfactants contain an anionic surfactant, an alkyl glycoside and a special nitrogen-containing, temporarily cationic copolymer. Besides having good foaming properties and good skin compatibility, these mixtures are clear and characterized in that they make hair more full and easy to comb and give greater stability to hair-dos.			
(57) Zusammenfassung			
Oberflächenaktive Mischungen enthaltend ein Aniontensid, ein Alkylglycosid und ein spezielles stickstoffhaltiges temporär kationisches Copolymer sind klar und zeichnen sich bei gutem Schaumvermögen und guter Hautverträglichkeit durch eine verbesserte Fülle und Frisierbarkeit von Haaren sowie einen verbesserten Frisurenhalt aus.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschech.
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Oberflächenaktive Mischungen die einen temporär Kationisch Copolymer enthalten.

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft oberflächenaktive Mischungen, insbesondere Mittel zum Waschen oder Spülen von Haaren, die aufgrund ihrer Zusammensetzung besonders hautschonend sind.

Stand der Technik

Zur Erzielung einer reinigenden Wirkung enthalten wäßrige Reinigungsmittel üblicherweise oberflächenaktive Verbindungen, wodurch in der Regel die Hautbelastung des Mittels erhöht wird. Dies gilt besonders für die wichtige Klasse der Aniontenside.

Diese erhöhte Hautbelastung sollte im Bereich der Körperreinigungsmittel vermieden werden. Insbesondere bei Produkten, die für eine häufige Anwendung konzipiert sind, zur Reinigung des Intimbereiches dienen oder mit Schleimhäuten in Berührung kommen, ist eine gute Hautverträglichkeit wichtig. Es besteht daher ein ständiger Bedarf an milden wäßrigen Reinigungsmitteln mit gutem Schaumvermögen.

Von besonderem Interesse auf dem Gebiet der wäßrigen Reinigungsmittel sind Mittel zum Waschen oder Spülen von Haaren, zum Beispiel Shampoos und abspülbare Haarnachbehandlungsmittel. Dabei besteht insbesondere ein ständiger Bedarf nach solchen Mitteln, die eine verbesserte Wirkung hinsichtlich Fülle und Frisierbarkeit der Haare aufweisen.

Das Haupthaar weist nach dem Waschen oft einen kosmetisch unbefriedigenden Zustand auf. Es fühlt sich stumpf an, ist im nassen Zustand nur schwer zu kämmen und neigt im trockenen Zustand zur statischen Aufladung wodurch das Kämmen erschwert und der Sitz des gekämmten Haares gestört wird.

...

Bekannt ist die Verwendung zwitterionischer Polymerer, die anionische Gruppen, in der Regel Carboxylgruppen, und quartäre Ammoniumgruppen im Molekül enthalten, in Haarbehandlungsmitteln. Beispielsweise beschreibt die DE-OS-21 50 557 die Verwendung von Polymerisaten zwitterionischer Monomerer in Haarfestlegemittel. Zwitterionische Polymere zeigen jedoch insbesondere in Formulierungen mit anionischen Tensiden den Nachteil, daß die haaravivierenden und haarfestigenden Eigenschaften im Laufe längerer Lagerzeit allmählich verloren gehen.

Die deutsche Patentschrift DE 33 36 760 C2 (L'Oréal) beschreibt milde Reinigungs-Zusammensetzungen enthaltend Glucosid-Alkylether mit Alkylresten der Kettenlänge C₈₋₁₀ und nichtionische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon bzw. dessen Copolymeren mit nichtionischen Co-Monomeren.

Es ist weiterhin bekannt, nach dem Waschen oder Shampooieren des Haars konditionierende Präparate, meist auf Basis kationischer Tenside, einwirken zu lassen oder den Haarwaschmitteln konditionierende Stoffe zuzusetzen, um gleichzeitig mit der Haarwäsche einen gewissen konditionierenden Effekt zu erzielen. Solche Substanzen sind zum Beispiel kationische Polymere wie kationische Cellulosederivate.

So beschreibt die europäischen Patentanmeldung EP 337 354 (Kao) Mittel, die eine Kombination von Alkylglykosiden und mindestens einem kationischen Polymer enthalten. Mit dieser Kombination sollen gemäß Aufgabenstellung der EP 337 354 Mittel erhalten werden, die hautschonend sind und ein gewisses Schaumvermögen aufweisen.

Bei den gemäß der Lehre der EP 337 354 einzusetzenden kationischen Polymeren handelt es sich im wesentlichen um Substanzen, die einen permanenten kationischen Charakter haben, d.h. deren molekulare Struktur so zu beschreiben ist, daß sie einerseits einen polymeren Teil mit permanenten kationischen Zentren aufweist, andererseits entsprechende Gegenionen anionischen Charakters. Unter "permanent" wird dabei verstanden, daß die positive Ladungen an den Heteroratomen wie Stickstoff zeitlich unveränderlich fixiert ist. Als typisches Beispiel seien die weithin bekannten quaternären Ammoniumsalze angeführt, bei denen der Stickstoff mit vier organischen

...

Resten verknüpft ist. Die positive Ladung des Stickstoffs hat daher permanenten Charakter und bleibt solange erhalten, als die Verbindung nicht chemisch modifiziert, d.h. der Substitutionsgrad des Stickstoffs durch chemische Reaktion verändert wird.

Beschreibung der Erfindung

Das Anforderungsprofil, das an oberflächenaktive Mischungen der erfindungsgemäß betroffenen Art gestellt wird, beschränkt sich jedoch nicht auf die geforderten hautschonenden Eigenschaften sowie ein gewisses Schaumvermögen, es sind vielmehr eine Vielzahl weiterer Forderungen zu erfüllen.

Mit den aus dem Stand der Technik - insbesondere der EP 337 354 - bekannten Mitteln wird zwar eine befriedigende Verbesserung der Naßkämmbarkeit und auch eine Verringerung der statischen Aufladung erzielt. Diese Effekte gehen jedoch praktisch immer mit einer zu starken Glättung des trockenen Haares einher. Dadurch entsteht der Nachteil, daß das Haar wenig Fülle und die Frisur keinen Halt aufweist. Die Glätte des Haares ist um so ausgeprägter, je niedriger der Kämmwiderstand des trockenen Haares ist.

Die Anmelderin hat darüber hinaus beobachtet, daß wässrige Zusammensetzungen auf Basis permanenter kationischer Polymere in der Regel trübe sind, eine Tatsache, die unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten unerwünscht ist, da hier klare Produkte favorisiert werden.

Es bestand daher die Aufgabe, oberflächenaktive Mischungen und insbesondere Mittel zum Waschen und Spülen von Haares, aufzufinden, welche bei gleichzeitig gutem Schaumvermögen und geringer Hautbelastung die Frisierbarkeit und den Frisurenhalt des Haares verbessern, ohne eine Klebrigkeit des Haares zu verursachen. Darüber hinaus sollten diese Mischungen keine Neigung zur Austrübung aufweisen, sondern in klarer Form vorliegen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Fülle, Frisierbarkeit und Frisurenhalt der Haares im Vergleich zum bekannten Stand der Technik deutlich verbessert werden, wenn die oberflächenaktive Mischung 1 bis 50 Gew.-% eines Aniontensids, 0,5 bis 15 Gew.-% eines Alkylglykosids und 0,1 bis 7 Gew.-% eines speziellen temporären kationischen Copolymers enthält.

...

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend oberflächenaktive Mischungen enthaltend

- (A) 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Aniontenside, die 1 oder 2 lipophile Reste mit 1 bis 22 C-Atomen und einen polaren Rest ausgewählt aus der Gruppe der Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatreste und gegebenenfalls einen Polyoxyalkylenrest mit einem mittleren Alkoxylierungsgrad von 1 bis 15 enthalten,
- (B) 0,5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylglycoside der allgemeinen Formel $R(G)_x$ worin R einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und $(G)_x$ ein Glycosid- oder Oligoglycosidrest mit einem Oligomerisationsgrad x von 1 bis 10 ist,
- (C) 0,1 bis 7 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Copolymeren mit einem Molekulargewicht von etwa 15.000 bis 1.500.000, das
 - (i) 99,5 bis 45 mol.-% von Vinylpyrrolidon hergeleitete Einheiten,
 - (ii) 0,5 bis 50 mol.-% von einem Monomeren der Formel (I)



worin - R^1 Wasserstoff oder Methyl,

- R^2 eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen und
- R^3 und R^4 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten,

hergeleitete Einheiten und

- (iii) 0 bis 50 mol-% von Einheiten, die von mindestens einem - von (i) und (ii) verschiedenen - ethylenisch ungesättigten, mischpolymerisierbaren Monomeren hergeleitet sind, umfaßt, und

- (D) 28 bis 98,4 Gew.-% Wasser,

mit der Maßgabe, daß

- a) der pH-Wert der Mischung 3 bis 7 beträgt, so daß das Polymere (C) in temporär kationischer Form vorliegt,
- b) die Summe der Komponenten (B) und (C) und nicht größer als der Gehalt an Komponente (A) ist und
- c) die Mischung frei ist von stickstoffhaltigen Polymeren und/oder Copolymeren mit permanent kationischem Charakter.

...

Unter Polyoxyalkylenrest wird dabei eine Gruppe verstanden, die aus Oxyethylen-Einheiten $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}-$ oder aus Oxypropylen-Einheiten $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}-$ aufgebaut ist. Wie in der Fachwelt allgemein üblich wird dabei unter dem mittleren Alkoxylierungsgrad die mittlere Anzahl der Oxyalkylen-Einheiten pro Molekül des Aniontensids verstanden.

Die Aniontenside (A) werden erfindungsgemäß bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Alkyl- und Dialkylethersulfate, Ethercarbonsäuren, Sulfobernsteinsäurehalbester, Fettalkoholethercitrate, Fettalkoholethertarrate, Acylsarkoside, Acyltauride, Acylisethionate und der Sulfonate von ungesättigten Fettsäuren.

Die Gegenionen der Carboxylat-, Sulfat oder Sulfonatreste werden bevorzugt aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetalle, Aluminium, Ammonium sowie Alkyl- oder Alkyloammoniumgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen in jeder Alkyl- oder Alkylogruppe gewählt. Ganz besonders geeignet ist die Gruppe der Alkalimetalle.

Die chemischen Strukturen sowie die grundlegenden Tensideigenschaften der meisten dieser Aniontenside gehören mittlerweile zum Lehrbuchwissen und bedürfen daher keiner weiteren Erläuterung. Weiter geeignete Aniontenside seien im folgenden genannt: Unter Dialkylethersulfaten sind Verbindungen zu verstehen wie sie in der Europäischen Patentmeldung EP 299 370 beschrieben sind. Aus dieser Schrift können Einzelheiten des Herstellungsverfahrens und der Eigenschaften dieser Verbindungen entnommen werden. Unter Fettalkoholethertartraten sind Monoestersalze der Weinsäure, unter Fettalkoholethercitraten Mono- und/oder Diestersalze der Zitronensäure mit Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole zu verstehen. Unter Sulfonaten von ungesättigten Fettsäuren sind Sulfonierungsprodukte von Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen zu verstehen. Derartige Produkte sind literaturbekannt und beispielsweise durch Umsetzung dieser Fettsäuren mit gasförmigem Schwefeltrioxid zugänglich. Am Beispiel der Ölsäure können Einzelheiten des Herstellungsverfahrens der deutschen Patentanmeldung DE 39 26 344 entnommen werden.

Bei Aniontensiden, die einen Polyoxyalkylenrest enthalten, gilt bezüglich des Alkoxylierungsgrades ganz allgemein, daß bei Alkoxylierungsreaktionen wie beispielsweise der Anlagerung von x mol Ethylenoxid an 1 mol Fettalkohol nach den bekannten Ethoxylierungsverfahren kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch aus Restmengen freien Fettalkohols und einer Reihe homologer (oligomerer) Anlagerungsprodukte von 1, 2, 3, ... x , $x+1$, $x+2$... usw. Molekülen Ethylenoxid je Molekül Fettalkohol erhalten wird. Der mittlere Ethoxylierungsgrad (x) wird dabei definiert durch die Ausgangsmengen an Fettalkohol und Ethylenoxid. Die Verteilungskurve des Homologengemisches weist in der Regel ein Maximum im Bereich zwischen $x-3$ und $x+3$ auf. Nähere Informationen hierzu können beispielsweise der Zeitschrift *Soap/Cosmetics/Chemical Specialities*, Heft Januar 1988, S. 34, entnommen werden. Neben den üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Alkoxylierungskatalysatoren wie Natriummethanolat lassen sich dabei aber auch solche Katalysatoren verwenden, die zu Produkten mit sogenannter eingeengter Homologenverteilung führen, vergl. z.B. *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 1990 (116) 60.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil der anionischen Tenside 4 bis 30 Gew.-%.

Alkylglycoside (B) der allgemeinen Formel $R-(G)_x$ sind seit langem bekannte oberflächenaktive Stoffe, die aus Zuckern und aliphatischen, primären Alkoholen mit 8 - 22 C-Atomen unter Acetalisierung herstellbar sind. Als Zuckerkomponenten (Glycosen) kommen bevorzugt Glucose, daneben aber auch Fructose, Mannose, Galactose, Telose, Gulose, Allose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Lyxose, Libose und Gemische davon in Frage.

Bevorzugt wegen der leichten Zugänglichkeit und der guten Anwendungseigenschaften sind die Acetalisierungsprodukte der Glucose mit Fettalkoholen $R-OH$, die z. B. aus natürlichen Fetten und Ölen nach bekannten Verfahren erhältlich sind, insbesondere mit linearen, primären, gesättigten und ungesättigten Fettalkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen.

Alkylglycoside, ihre Herstellung und Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US-A-3.839.318, US-A-3.707.535,

US-A-3.547.828, DE-A-1943689, DE-A-2036472, DE-A-3001064 sowie EP-A-77167 bekannt. Bezuglich des Glycosidrestes - (G)_x gilt, daß sowohl Monoglycoside (x = 1), bei denen ein Zuckerrest glycosidisch mit dem Fettalkohol verbunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad x = 2 bis 10 geeignet sind. In der Regel liegen Gemische von Mono- und Oligoglycosiden vor.

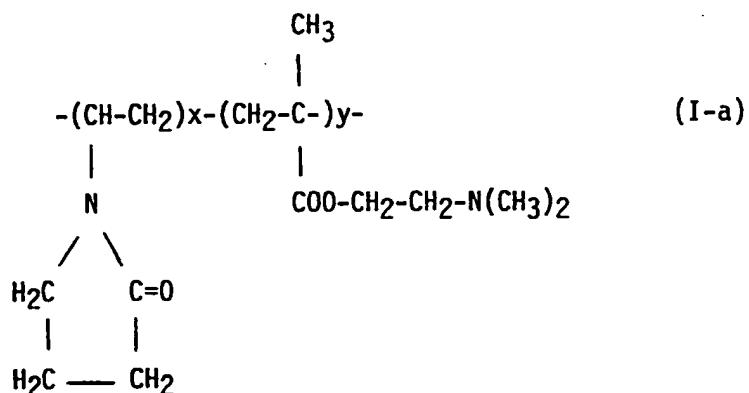
Bevorzugt geeignet sind solche Alkylglycoside (B), in welchen R eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen und (G)_x ein Glycosid- oder Oligoglycosidrest mit einem Oligomerisationsgrad x = 1 bis 10 ist. Ganz besonders bevorzugt ist R eine Alkylgruppe mit 10 bis 16 C-Atomen, und (G)_x, der Rest eines Gemisches von Glucosid und Oligoglucosiden mit einem mittleren Oligomerisationsgrad von 1 bis 1,5.

In eine bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil des Alkylglykosids 1 bis 8 Gew.-%.

Wie bereits ausgeführt eignen sich gemäß der Lehre der vorliegenden Erfindung nur solche **stickstoffhaltigen Copolymeren (C)**, die bei einem pH-Wert des Mittels im Bereich von 3 bis 7 in temporär kationischer Form vorliegen. Ausdrücklich sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß stickstoffhaltige Copolymeren, deren N-Atome zumindest teilweise in permanent kationischer Form vorliegen, nicht zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymeren (C) zu rechnen sind.

In Anlehnung an den oben erläuterten Begriff eines "permanenten" kationischen Polymeren sei in diesem Zusammenhang klargestellt, daß eine "temporär" kationische Form eines stickstoffhaltigen Copolymeren dann vorliegt, wenn sich das Ausmaß der positiven Ladung der Stickstoffatome in einfacher Weise, etwa durch Einstellung des pH-Wertes der wäßrigen Mischung modifizieren läßt. Strukturell wird dies dadurch ermöglicht, daß die Stickstoffatome der entsprechenden Polymeren nur mit drei organischen Resten verknüpft sind. Durch Einstellung eines sauren pH-Wertes wird dann der Stickstoff positiv geladen; diese Ladung läßt sich jedoch durch Änderung des pH-Wertes in Richtung eines alkalischen Milieus wieder entfernen, ohne daß die Struktur des Polymers dabei verändert wird.

Als besonders geeignet haben sich diejenigen Copolymeren (C) von Vinyl-pyrrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat erwiesen, die durch die Struktur (I-a)



gekennzeichnet sind und worin x und y innerhalb der oben näher bezeichneten Grenzen so gewählt sind, daß die Verbindungen ein Molgewicht im Bereich von 15.000 bis 1.500.000 aufweisen. Derartige Produkte sind teilweise kommerziell erhältlich. Als Beispiel sei das "Copolymer 937" genannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil des temporären kationischen Polymers (C) 0,5 bis 5 Gew.-%.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel neben den Aniontensiden (A) zusätzlich 0,5-20 Gew.-%, insbesondere 1-10 Gew.-%, an ampholytischen und/oder zwitterionischen Tensiden enthalten.

Unter **ampholytischen Tensiden** werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈-C₁₈-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarkosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als **zwitterionische Tenside** werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO(-)$ - oder $-SO_3(-)$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat.

Die hautschonenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel kommen besonders dann zur Geltung, wenn diese so formuliert werden, daß sie einen pH-Wert in der Nähe des Neutralpunktes der Haut aufweisen. Mittel mit pH-Werten im Bereich von 5,0 - 6,5 sind dabei bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können darüber hinaus **anorganische Elektrolytsalze (E)** enthalten. Dazu eignen sich alle wasserlöslichen Alkali-, Ammonium- und Erdalkalisalze, z. B. die Fluoride, Chloride, Bromide, Sulfate, Phosphate und Nitrate und Hydrogencarbonate, soweit sie in einer Menge von wenigstens 1 Gew.-% bei 20°C in Wasser löslich sind. Bevorzugt werden die Chloride oder Sulfate eines Alkalimetalls, des Ammoniums oder des Magnesiums verwendet; besonders bevorzugt sind Natriumchlorid und Magnesiumchlorid. Bevorzugt beträgt die Menge des Elektrolytsalzes 0,1 bis 10 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in einer Vielzahl von reinigenden und/oder pflegenden Konsumentenprodukten Verwendung finden. Dazu zählen beispielsweise kosmetische Mittel wie Haarshampoos, Schaumbädern, Duschbädern, flüssigen Seifen, abspülbare Haarnachbehandlungsmittel wie Haarspülungen, Haarkuren und dergleichen. Insbesondere eignen sie sich für milde Haarshampoos mit verbesserter Fülle und Frisierbarkeit der Haare. Die erfindungsgemäßen Mittel können aber auch in manuellen Geschirrspülmitteln Verwendung finden.

Diese Produkte enthalten neben Tensiden oder Tensidkombinationen üblicherweise Bestandteile wie Emulgatoren, Ölkomponenten, Lösungsvermittler, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Schaumstabilisatoren, Konservierungsmittel und pH-Regulatoren. Die erfindungsgemäßen Mittel können daher zusätzliche Komponenten und Hilfsstoffe enthalten, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind. Die wichtigsten sind:

Nichtionische Tenside/Emulgatoren, z.B. Ethylenoxidaddukte an Alkohole, Carbonsäuren, Partialglyceride und Sorbitanester sowie z.B. Fettsäureester und Sorbitanfettsäureester (vergl. z.B. W. Umbach [Hrsg.], "Kosmetik - Entwicklung, Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel", S.86-87, Stuttgart 1988).

Ölkomponenten, z.B. Substanzen wie Paraffinöl, Pflanzenöle, Fettsäureester, Squalan und 2-Octyldodecanol; als Fette und Wachse beispielsweise Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffin und Cetyl-stearylalkohol.

Lösungsvermittler, z.B. niedrige ein- oder mehrwertige Alkohole wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, 1,3-Butylenglykol und Diethylenglykol.

Verdickungsmittel, z.B. Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Gum, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, sowie Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglykolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon.

Überfettungsmittel, z.B. polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate und Fettsäurealkanolamide, wobei die letzteren gleichzeitig auch als Schaumstabilisatoren dienen.

Biogenen Wirkstoffe wie Pflanzenextrakte, Eiweißabbauprodukte und Vitaminkomplexe.

Feuchthaltemittel, z.B. Glycerin, Polyglycerine, Sorbit, 1,2-Propandiol, 1,2,3-Butan-triol, Polyethylenglykole, Glucose, Mannit, Xylit, Pyrrolidon-Carbonsäure-Salze (PCA), Aminosäuren, Milchsäure.

Antimikrobiell wirksame Stoffe als Konservierungsmittel, z.B. Benzoesäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, sowie deren Ester und Salze sowie die in der Anlage zur Kosmetikverordnung aufgeführten Substanzen.

Perlglanzmittel wie Glykoldistearinsäureester, Ethylenglykoldistearat oder Fettsäuremonoglykolester.

Duftstoffe, z.B. natürliche Riechstoffe, die durch Destillation, Extraktion oder Pressung aus Pflanzen gewonnen werden sowie synthetisch hergestellte Riechstoffe (vergl. z.B. H.Aebi, E.Baumgartner, H.P.Fiedler, G.Ohloff, "Kosmetika, Riechstoffe und Lebensmittelzusatzstoffe", Stuttgart 1978).

Antioxidantien, z.B. Tocopherole, Lecithin, Guajakol, Butylkresol, 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol (BHT), 4-Methoxy-2(3)tert.-butylphenol (BHA)

Farbstoffe, wie sie z.B. von der Farbstoff-Kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Kosmetika zusammengestellt sind ("Färbemittel für Kosmetika" Mitteilung 3, Wiesbaden 1968). Die Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

pH-Regulatoren: Weitere Komponenten der erfindungsgemäßen Mittel sind gewünschtenfalls Substanzen, die der Einstellung des pH-Wertes der Mittel dienen.

Die Gesamtmenge der Hilfsstoffe beträgt 0 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 - 10 Gew.-%.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen wird das Alkylglycosid (B) bei 60 bis 80 °C zu einer wässrigen Phase gegeben, die die Aniontenside (A) und das synthetische nichtionische Polymer (C) enthält. Diese Mischungen werden gerührt und dann auf Normaltemperatur (20 bis 40 °C) abgekühlt. Wegen der Wasserlöslichkeit der Alkylglycoside, insbesondere solcher mit Alkylresten von 12 bis 16 C-Atomen, können die erfindungsgemäßen Mittel vorteilhaft auch auf kaltem Wege hergestellt werden. Dabei werden die Komponenten in einfacher Weise bei Normaltemperatur zusammengerührt.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend aufzufassen.

...

B e i s p i e l e

1. Allgemeines

1.1. Abkürzungen

In der Kopfzeile der Tabellen 1 und 2 ist jeweils das erfindungsgemäße Beispiel mit B1, der Vergleich mit V1 kenntlich gemacht.

1.2. Verwendete Substanzen

1.2.1. Tenside

Dehyton K: Wässrige Lösung eines Fettsäureamid-Derivats mit Betainstruktur der Formel $R-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$; CTFA-Bezeichnung: Cocamido-propyl Betaine; Aktivsubstanzgehalt: 30 Gew.-%; NaCl-Gehalt: 5 Gew.-% (Fa. Henkel/Düsseldorf)

AKYP: Wässrige Lösung eines Ethercarbonsäuresalzes der Formel $\text{C}_{12/14}-(0-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{10}-0\text{CH}_2-\text{COONa}$, Aktivsubstanzgehalt: 22 Gew.-% ("Aky-po(R)-Soft 100 NV"; Fa. Chemy-Y)

APG600: $\text{C}_{12/14}$ -Fettalkoholglucosid mit einem Oligomerisationsgrad von 1,45 (Fa. Henkel/Düsseldorf).

Texapon K14S: Wässrige Lösung von Natriumlaurylmyristylethersulfat; Aktivsubstanzgehalt: 28 Gew.-% ("Texapon(R) K14S"; Fa. Henkel/Düsseldorf)

1.2.2. Polymere

COPOLY-1: Copolymer von Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat; Molekulgewicht ca. 1.000.000 ("Copolymer 937"; Fa. GAF)

COPOLY-2: Copolymer von Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid, CTFA Bezeichnung Polyquaternium-4; 95 % Aktivsubstanzgehalt ("Celquat L 200"; Fa. Delft National)

1.2.3. Sonstige Stoffe

Nutrilan I: Eiweiß-Hydrolysat; CTFA-Bezeichnung: hydrolyzed-animal-collagen ("Nutrilan(R) I"; Fa. Grünau/Illertissen)

...

2. Bestimmung der Naßkämmbarkeit (Untersuchungsmethode)

Den Untersuchungen zur Kämmbarkeit wurde die Methode gemäß J. Soc. Cosm. Chem. 1973 [24] 782 zugrundegelegt.

Es wurde jeweils die Kämmbarkeit an braunem Haar (Alkinco #6634, Strähnenlänge 12 cm, Strähnenmasse 1 g) untersucht. Es handelte sich um leicht vorgeschädigte (kaltgewellte bzw. blondierte) Haare, wie sie etwa beim durchschnittlichen Anwender zu erwarten sind. Nach der Nullmessung wurden die Strähnen mit 100 ml der zu prüfenden Rezeptur getränkt. Nach 5 Minuten Einwirkzeit wurden die Strähnen 1 Minute unter fließendem Wasser (1 l/min, 38 °C) ausgespült. Zur Bestimmung der Naßkämmbarkeit wurden die Strähnen dann erneut vermessen.

3. Versuchsergebnisse

Für die nachstehend in Tabelle 1 beschriebenen Zusammensetzungen V1 und B1 wurden die Naßkämmbarkeit sowie das Aussehen der Zusammensetzung untersucht. Die Angaben in der Tabelle 1 beziehen sich dabei auf Gew.-% Aktivsubstanz.

Die Untersuchungen wurden von einem Versuchspanel von 6 Personen, die über praktische Erfahrungen bei der Beurteilung von Haarsträhnen verfügten, durchgeführt. Die Ergebnisse der Naßkämmbarkeitsuntersuchungen wurden auf einer Skala von 1 (sehr gut) bis 5 (sehr schlecht) wiedergegeben.

Es wurde gefunden (vergl. Tabelle 2), daß die erfindungsgemäße Zusammensetzung B1 dem Vergleichsbeispiel V1

- a) hinsichtlich der Naßkämmbarkeit überlegen
und
- b) von klarem (im Gegensatz zu trübem) Aussehen ist.

...

Tabelle 1 Zusammensetzungen V1 und B1

Substanz	V1	B1
Texapon K14S	42,0	42,0
Dehyton K	10,0	10,0
Nutrilan I	0,5	0,5
APG 600	2,0	2,0
AKYP	5,0	5,0
Copoly-1	-	2,0
Copoly-2	2,0	-
Na-Salicylat	0,57	0,57
NaCl	1,0	1,0
Wasser	ad 100	ad 100

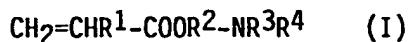
Tabelle 2 Versuchsergebnisse V1 und B1

	V1	B1
Naßkämmbar. Aussehen	4 trüb	3 klar

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Oberflächenaktive Mischungen enthaltend

- (A) 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Aniontenside, die 1 oder 2 lipophile Reste mit 1 bis 22 C-Atomen und einen polaren Rest ausgewählt aus der Gruppe der Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatreste und gegebenenfalls einen Polyoxyalkylenrest mit einem mittleren Alkoxylierungsgrad von 1 bis 15 enthalten,
- (B) 0,5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylglycoside der allgemeinen Formel $R(G)_x$ worin R einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und $(G)_x$ ein Glycosid- oder Oligoglycosidrest mit einem Oligomerisationsgrad x von 1 bis 10 ist,
- (C) 0,1 bis 7 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Copolymeren mit einem Molekulargewicht von etwa 15.000 bis 1.500.000, das
 - (i) 99,5 bis 45 mol.-% von Vinylpyrrolidon hergeleitete Einheiten,
 - (ii) 0,5 bis 50 mol.-% von einem Monomeren der Formel (I)



worin - R^1 Wasserstoff oder Methyl,
 - R^2 eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen und
 - R^3 und R^4 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten,

hergeleitete Einheiten und

(iii) 0 bis 50 mol-% von Einheiten, die von mindestens einem - von (i) und (ii) verschiedenen - ethylenisch ungesättigten, mischpolymerisierbaren Monomeren hergeleitet sind,
 umfaßt, und

- (D) 28 bis 98,4 Gew.-% Wasser,
 mit der Maßgabe, daß
 - a) der pH-Wert der Mischung 3 bis 7 beträgt, so daß das Polymere (C) in temporär kationischer Form vorliegt,
 - b) die Summe der Komponenten (B) und (C) und nicht größer als der Gehalt an Komponente (A) ist und

...

- c) die Mischung frei ist von stickstoffhaltigen Polymeren und/oder Copolymeren mit permanent kationischem Charakter.
- 2. Oberflächenaktive Mischungen nach Anspruch 1, wobei Copolymer (C) ein Copolymer von Vinylpyrrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat ist.
- 3. Oberflächenaktive Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, worin der Anteil des Aniontensids (A) 4 bis 30 Gew.-% beträgt.
- 4. Oberflächenaktive Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der Anteil des Alkylglykosids (B) 1 bis 8 Gew.-% beträgt.
- 5. Oberflächenaktive Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Anteil des synthetischen nichtionischen Polymers (C) 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.
- 6. Oberflächenaktive Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-% eines anorganischen Elektrolytsalzes (E) enthalten.
- 7. Verwendung der oberflächenaktiven Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in abspülbaren kosmetischen Formulierungen.
- 8. Verwendung der oberflächenaktiven Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in reinigenden kosmetischen Produkten wie Haarshampoos, Schaumbädern, Duschbädern, flüssigen Seifen und dergleichen.
- 9. Verwendung der oberflächenaktiven Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in pflegenden kosmetischen Produkten wie Haarspülungen, Haarkuren und dergleichen.
- 10. Verwendung der oberflächenaktiven Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Spül- und Reinigungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 94/00133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 A61K7/50 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 5 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE,U,91 10 351 (GOLDWELL AG) 24 December 1992 see the whole document ---	1,3,5, 7-10
Y	GB,A,2 117 784 (L'OREAL) 19 October 1983 see the whole document ---	1-3,5, 7-10
P,Y	DE,A,42 07 046 (GOLDWELL AG) 8 September 1993 see the whole document ---	1-10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

*'&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

26 May 1994

Date of mailing of the international search report

14.06.94

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sierra Gonzalez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 94/00133

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SOAP, COSMET. CHEM. SPEC. vol. 56, no. 2, 1980, NJ, US page 34 E. J. MURPHY 'CATIONIC POLYMER CONDITIONER EVALUATION' see page 39 - page 40 see page 82 -----	1-10

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 94/00133

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-U-9110351	24-12-92	DE-C-	4127731	11-03-93
		EP-A-	0531650	17-03-93
		JP-A-	5194156	03-08-93

GB-A-2117784	19-10-83	LU-A-	83911	02-09-83
		BE-A-	895725	28-07-83
		BE-A-	895726	28-07-83
		CA-A-	1186233	30-04-85
		CA-A-	1186234	30-04-85
		CH-A-	656305	30-06-86
		CH-A-	657524	15-09-86
		DE-A-	3302907	11-08-83
		DE-A-	3302921	11-08-83
		FR-A, B	2520616	05-08-83
		FR-A, B	2520617	05-08-83
		GB-A, B	2114995	01-09-83
		JP-C-	1741543	15-03-93
		JP-B-	4028681	15-05-92
		JP-A-	58134198	10-08-83
		JP-C-	1768940	30-06-93
		JP-B-	4053917	27-08-92
		JP-A-	58134199	10-08-83
		NL-A-	8300322	16-08-83
		NL-A-	8300323	16-08-83
		US-A-	4477375	16-10-84
		US-A-	4540507	10-09-85

DE-A-4207046	09-09-93	EP-A-	0562263	29-09-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00133

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 5 A61K7/50 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 5 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE,U,91 10 351 (GOLDWELL AG) 24. Dezember 1992 siehe das ganze Dokument ---	1,3,5, 7-10
Y	GB,A,2 117 784 (L'OREAL) 19. Oktober 1983 siehe das ganze Dokument ---	1-3,5, 7-10
P,Y	DE,A,42 07 046 (GOLDWELL AG) 8. September 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-10 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26. Mai 1994

14.06.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sierra Gonzalez, M

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	SOAP, COSMET. CHEM. SPEC. Bd. 56, Nr. 2, 1980, NJ, US Seite 34 E. J. MURPHY 'CATIONIC POLYMER CONDITIONER EVALUATION' siehe Seite 39 - Seite 40 siehe Seite 82 -----	1-10

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00133

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-U-9110351	24-12-92	DE-C- 4127731 EP-A- 0531650 JP-A- 5194156	11-03-93 17-03-93 03-08-93
GB-A-2117784	19-10-83	LU-A- 83911 BE-A- 895725 BE-A- 895726 CA-A- 1186233 CA-A- 1186234 CH-A- 656305 CH-A- 657524 DE-A- 3302907 DE-A- 3302921 FR-A, B 2520616 FR-A, B 2520617 GB-A, B 2114995 JP-C- 1741543 JP-B- 4028681 JP-A- 58134198 JP-C- 1768940 JP-B- 4053917 JP-A- 58134199 NL-A- 8300322 NL-A- 8300323 US-A- 4477375 US-A- 4540507	02-09-83 28-07-83 28-07-83 30-04-85 30-04-85 30-06-86 15-09-86 11-08-83 11-08-83 05-08-83 05-08-83 01-09-83 15-03-93 15-05-92 10-08-83 30-06-93 27-08-92 10-08-83 16-08-83 16-08-83 16-10-84 10-09-85
DE-A-4207046	09-09-93	EP-A- 0562263	29-09-93